



TITLE:

STUDIES ON THE KINETICS OF THE GAS PHASE ADDITION REACTION OF HI TO BUTADIENE(Abstract_要 旨)

AUTHOR(S):

Kubota, Hironobu

CITATION:

Kubota, Hironobu. STUDIES ON THE KINETICS OF THE GAS PHASE ADDITION REACTION OF HI TO BUTADIENE. 京都大学, 1968, 理学博士

ISSUE DATE:

1968-01-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/212756>

RIGHT:

【 24 】

氏 名	久 保 田 博 信 く ぼ た ひろ のぶ
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理 博 第 126 号
学位授与の日付	昭和 43 年 1 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	STUDIES ON THE KINETICS OF THE GAS-PHASE ADDITION REACTION OF HI TO BUTADIENE (ブタジエンに対する沃化水素の気相付加反応の速度論的研究)

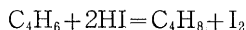
論文調査委員 (主 査)
教 授 大 杉 治 郎 教 授 後 藤 良 造 教 授 波 多 野 博 行

論 文 内 容 の 要 旨

ハロゲン化水素とオレフィンとの反応は、古くから研究されているが、近年になって S. W. Benson による簡単なオレフィンについての系統的な付加反応の研究は著明である。そして反応中間体の四中心モデルは興味深いものである。

申請者はオレフィンの中でまだ詳細な研究の行なわれていないブタジエンについてヨウ化水素との付加反応におけるその共役二重結合の役割を知るために速度論的な研究を行なっている。

主論文第 1 部では、 $270\text{m}\mu$ の干渉フィルターを使用して反応物であるヨウ化水素の濃度変化を時間的に追跡し、同時に反応の進行に伴う全圧力の変化を測定して速度論的解析をし、また生成物の分析も行なっている。その結果によると、この反応は量論的には、



としてよいことを HI の減少と全圧力の変化より確認している。

しかしながら、HI の濃度の時間的变化より求めた反応の次数は、一般的な速度式の解析法によると、2 次の速度式となることを結論し、2 分子的な



なる過程がこの反応の律速になっているであろうと考えている。そしてこの 2 次の過程の速度定数を求め、その温度係数より活性化エネルギーを決定して、

$$\log k = 8.59 - 18.3/4.575T(1/\text{mole} \cdot \text{sec}) \text{ なる関係を得ている。}$$

また、ガスクロマトグラフによる生成物の分析に基づいて機構を考察している。

主論文第 2 部では、モノクロマトールを用いて生成物のヨウ素のみの吸収を測定することによって反応速度の正確な追跡を行なっている。

この測定結果に基づいてこの付加反応の素反応を組立てることによって反応機構を検討し、第 1 部で求めた速度定数が、どのような素過程の定数であるかを論じている。

この反応の機構として4段の素反応を考え、ブタジエンとヨウ化水素との2分子的な付加反応を律速とし定常状態の関係を用いてヨウ素の生成速度式を導き、実験的に求められる量によってきまるZを次のように定義すると次の関係式が成立する。

$$Z = \frac{(C_4H_6)(HI)(I_2)^{1/2}}{d(I_2)/dt} = \frac{k_2}{k_1 k_3 K_{I_2}^{1/2}} + \frac{(I_2)^{1/2}}{k_1}$$

測定値を入れるとZと $(I_2)^{1/2}$ とは直線関係になり、これより k_1 が求められる。 k_1 は律速と考えた2分子の付加反応



の速度定数である。この値は第1部の速度定数とよく一致し、この反応が律速であることを証している。

また、温度係数として、

$$\log k_1 = 9.04 - 19.2/4.575T \text{ (1/mole. sec)}$$

なる関係式を得ている。

さらに添加気体としてアルゴンを混入させた系についても同様な速度論的考察を行なっている。

また、生成物の時間的变化をガスクロマトグラフによって追跡した結果によると反応初期にはブテン-1が多く、次第に一定値に漸近することから考えて律速過程の付加反応においてはブタジエンの1個の二重結合にヨウ化水素が付加し、3-ヨウ化ブテン-1となる生成物を生じるであろうと考えている。この場合のブタジエン分子中のビニル基の反応速度に及ぼす効果についても考察している。

参考論文3編は、酸化、爆発に関する速度論的研究である。

論文審査の結果の要旨

化学反応速度論の基礎となっているのは気相均一反応であって、ヨウ化水素のオレフィンに対する付加反応は速度論的に興味深い研究課題である。

申請者はこの付加反応を従来の研究より一歩進めて、オレフィンとして共役二重結合をもっているブタジエンをえらびヨウ化水素との反応を研究している。

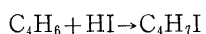
気相均一系熱反応の実験方法として、反応物あるいは生成物の光吸収による反応中の濃度変化の追跡法を採用し、また同時に反応に伴う全圧の変化を測定し、さらに生成物の時間的变化をガスクロマトグラフによって追跡する実験も行なって、この反応の機構を解明する実験法としては高度の技術を駆使して詳細にして正確な測定値を得ているのである。

主論文第1部では、反応物のヨウ化水素に着目してその濃度の時間的变化ならびに全圧の変化よりこの主な化学変化の量論的吟味を行ない、時間的变化の測定結果に基づいてこの反応が2次反応であることを確認し、その速度定数ならびに活性化エネルギーを決定している。そうして2分子的な素過程の考察を行なっている。

主論文第2部では、生成物のヨウ素に注目してその濃度変化を詳しく測定し、全圧の変化と併せてこの反応の速度論的研究を行なっている。

反応機構を確立するために素反応を組立て、これより導かれる速度式と実験値との合否を検討して、反

応機構を吟味した結果によるとこの反応の律速過程は2分子的な



なる反応であることを証明し、この素反応の速度定数ならびに活性化エネルギーが第1部で得たそれぞれの値と合致することを実証して、この機構の妥当なることを論じている。また、ガスクロマトグラフによって生成物量の時間的変化を追跡して、その知見に基づいて律速反応の生成物は、3-ヨウ化ブテン-1であろうと推論してこの反応の機構に関して興味ある知見を加えている。

要するに、申請者は基礎的な気相均一熱反応の速度論的研究において高度の実験技術を駆使して、詳細なる反応速度論的研究をブタジエンとヨウ化水素との付加反応に行ない、新しい興味ある知見を速度論の基礎的分野に加え、この領域に寄与するところが少なくない。

参考論文には申請者が化学反応に関して十分なる研究能力を有することが示されている。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。